**Квасова Ия Вячеславовна. Превращение предельных углеводородов C3-C4 на цеолитсодержащих катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13.- Москва, 2000.- 211 с.: ил. РГБ ОД, 61 01-2/103-9**

Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М. Губкина

*На правах рукописи*

*УДК 665.632*

*66.097.3*

**Квасова Ия Вячеславовна**

**Превращение предельных углеводородов** С3-С4

**на цеолитсодержащих катализаторах**

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук,

профессор Мельников В.Б.

Научный консультант: доктор технических наук,

профессор Мещеряков СВ.

Москва-2000 г.

1

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. Литературный обзор 6

Г1. Методы утилизации попутного газа 6

*1.2.* Производство и использование ароматических углеводородов .... 12

1.2.1. Ароматизация на металлосодержащих катализаторах 14

1.2.2. Оксидные катализаторы процесса ароматизации 15

1.2.3. Ароматизация легких парафинов на цеолитных катализаторах .. 16

1.2.3.1. Влияние отношения 8102/А120з в каркасе цеолита 21

1.2.3.2. Влияние степени декатионирования цеолита 24

1.2.3.3. Влияние типа связующего вещества и его количества в катализаторе

25

1.2.3.4. Влияние типа и количества модифицирующей добавки 28

1.2.3.5. Методы введения модифицирующей добавки в состав цео-

литсодержащего катализатора 34

1.2.3.6. Влияние предварительной обработки катализаторов 41

1.2.3.7. Исследование структуры и природы активных центров цео-

лтных катализаторов 42

Глава 2. Методики синтеза и исследования катализаторов 46

2.1. Методика синтеза цеолитсодержащих катализаторов 46

2.2. Методики исследования структуры цеолитсодержащих катализаторов

51

2

2.3. Методика исследования каталитических свойств цеолитсодержащих

катализаторов в превращении предельных углеводородов

С3-С4 53

2.4. Оценка достоверности экспериментальных данных 57

Глава 3. Исследование структурных особенностей цеолитсодержащих

катализаторов 61

3.1. Исследование цеолитсодержащих катализаторов методом ИК- 61

спектроскопии

3.2. Исследование удельной поверхности катализаторов 75

3.3. Исследование катализаторов методом рентгенофазового анализа . 79

3.4. Формирование структуры цеолитсодержащих катализаторов при

их синтезе 88

3.5. Физико-механические свойства цеолитсодержащих катализаторов

92

Глава 4. Каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов в

прякпии преврапгения предельных углеводородов С3-С4 94

4.1. Влияние фазового состава цеолитсодержащих катализаторов на

превращение предельных углеводородов С3-С4 94

4.2. Влияние типа связующего цеолитсодержащего катализатора на

превращение предельных углеводородов С3-С4 112

4.3. Влияние модифицирующей добавки цеолитсодержащего катали-

3

затора на превращение предельных углеводородов С3-С4 152

4.4. Влияние условий проведения процесса на выход продуктов реакции

177

4.5. Механизм'процесса ароматизации низкомолекулярных парафинов

на цеолитсодержащих катализаторах 189

Выводы 192

Литература 194

4

**ВВЕДЕНИЕ**

Важной задачей для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

в настоящее время является комплексное и рациональное использование

углеводородного сырья. Попутный нефтяной газ является ценным химическим

сырьем. Возможности его использования значительно шире, чем

природного, так как наряду с метаном в нем содержится значительное

количество этана, пропана, бутанов и пентанов.

Особое название попутный нефтяной газ получил потому, что находится в

залежах вместе с нефтью, он растворен в ней. При извлечении нефти на поверхность

попутный газ, вследствие резкого падения давления, отделяется от

нее. На промыслах, для безопасного транспортирования нефти по трубопроводам,

газ удаляется из нефти методом газосепарации.

Острой проблемой является использование нефтяного газа в нефтедобывающих

районах. Ежегодно его добыча составляет десятки миллиардов кубометров,

однако эффективность использования содержащихся в них потенциально

ценных компонентов крайне низка. На отдельных месторождениях нефтяные

газы часто сжигают на факелах из-за невозможности или экономической

нецелесообразности их транспорта на ГФУ, где они разделялись бы на технические

фракции или индивидуальные углеводороды [Г.

5

Решать задачу утилизации нефтяных газов возможно путем создания небольших

установок, расположенных на месторождениях (промыслах) или в не

очень удаленных от них территориальных кустовых центрах. А это в свою очередь

предполагает применение сравнительно простой переработки нефтяных

газов в полезные продукты, предпочтительно жидкие, так как в таком виде их

легче транспортировать к местам потребления и переработки.

Одним из способов промысловой переработки нефтяных газов может стать

процесс на основе реакции каталитического превращения газообразных углеводородов

С1-С4 в жидкие углеводороды. На их основе могут быть получены

компоненты для автобензина и дизельного топлива, что позволит их использовать

непосредственно в местах добычи нефти.

Утилизация попутного нефтяного газа дает возможность расширить сырьевую

базу углеводородов, получить на ее основе множество ценных продуктов и

полуфабрикатов для нефтехимической промышленности, а также сократить

выброс вредных веществ в атмосферу, образующихся при сжигании газа на факелах,

что особо актуально при сложившейся в настоящее время неблагоприятной

экологической обстановке.\_\_

Выводы

1. Разработаны цеолитсодержащие катализаторы переработки предельных

углеводородов С3-С4, дающие высокий выход жидких углеводородов, не

содержащие дорогостоящие металлы, легко поддающиеся регенерации,

обладающие высокой механической прочностью и позволяющие осуществлять

процесс при атмосферном давлении и невысоких температурах 500-600°С.

2. Установлено, что при синтезе цеолитсодержащих катализаторов

происходит физико-химическое взаимодействие между исходными

компонентами, которое заключается в диспергировании кристаллической фазы

цеолита в рентгеноаморфной основе с образованием новых

микрокристаллических структур, при этом сохраненяется тип кристаллической

рещетки исходного цеолита, что обуславливает достаточно высокую

каталитическую активность исследуемых катализаторов в процессе

переработки предельных углеводородов С3-С4 в жидкие.

3. Предложен структурный механизм взаимодействия фаз при синтезе

цеолитсодержащего катализатора.

4. Установлено, что выход продуктов реакции превращения предельных

углеводородов С3-С4 в жидкие можно регулировать составом применяемого

катализатора: типом и колргчеством цеолита, типом основы и модифицирующей

добавки.

5. Показано, что образованию жидких углеводородов из предельных

газообразных углеводородов С3-С4 благоприятствует увеличение количества

кристаллической фазы в составе применяемого катализатора.

193

6. Выявлено, что связующее вещество цеолитсодержащего катализатора,

не обладающее активностью в отношении образования жидких углеводородов в

реакции превращения предельных углеводородов С3-С4, существенно влияет на

интенсивность реакций крекинга, ароматизации и коксообразования. Наиболее

активными среди исследованных в данной реакции являются

цеолитсодержащие катализаторы с 2п - и 2г - силикатными основами.

7. Установлено, что превращению предельных углеводородов С3-С4 в

жидкие способствует применение катализаторов, модифицированных оксидами

цинка и галлия, причем эффект модифицирования зависит от состава исходного

катализатора.

8. Показано, что реакционная способность предельных углеводородов Сз-

С4 в реакции превращения их в жидкие углеводороды с применением

исследуемых цеолитсодержащих катализаторов увеличивается в ряду:

пропан < ПБФ < н-бутан < изобутан.

9. Установлено, что с повышением температуры реакции превращения

предельных углеводородов С3-С4 в жидкие происходит увеличение конверсии

сырья и выхода кокса. Зависимость выхода жидких и газообразных продуктов

от температуры реакции носит экстремальный характер.